

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑰公開特許公報(A)

昭63-270741

⑯Int.Cl.

C 08 J 3/24
B 01 J 20/26
C 08 F 8/44

識別記号

C E Y
MHV

厅内整理番号

Z-8115-4F
D-6939-4G
7167-4J

⑮公開 昭和63年(1988)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑯発明の名称 ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法

⑰特願 昭62-25072

⑰出願 昭62(1987)2月5日

優先権主張 ⑰昭61(1986)2月5日 ⑯日本(JP)⑮特願 昭61-23462

⑰昭61(1986)12月27日 ⑯日本(JP)⑮特願 昭61-314449

⑰発明者 白井 英和 奈良県奈良市平松町526-38

⑰発明者 山井 二三人 滋賀県草津市下笠町723-2

⑰発明者 稲田 節夫 奈良県奈良市七条町西2丁目609-65

⑰発明者 池 寿 奈良県奈良市白毫寺8-1

⑰発明者 中原 良史 奈良県奈良市三条町136-3

⑮出願人 積水化成品工業株式会社 奈良県奈良市南京終町1丁目25番地

⑮代理人 弁理士 龟井 弘勝 外1名

明細書

1. 発明の名称

ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 多価アルコールと水の存在下に、粉末状のポリアクリル酸系吸水性樹脂を、それと反応し得るアルミニウム化合物により処理することを特徴とするポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法。

2. ポリアクリル酸系吸水性樹脂が、主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸アルカリ金属塩のモノマー単位を有する重合体の架橋物である上記特許請求の範囲第1項記載のポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法。

3. アルミニウム化合物が、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、りん酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエ

トキシドおよびアルミニウム-第3級-ブトキシドからなる群より選ばれた1種または2種以上の混合物である上記特許請求の範囲第1項記載のポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法。

4. アルミニウム化合物が、水酸化アルミニウムである上記特許請求の範囲第3項記載のポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法。

5. 水酸化アルミニウムが、アルミニウム塩とアルミン酸塩、またはアルミニウム塩とアルカル金属水酸化物との反応により形成された水酸化アルミニウムゲルである上記特許請求の範囲第4項記載のポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法。

6. 多価アルコールが、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ベンタングリオール、ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタングリオール、ヘキサントリオール、グリセリン、ベン

特開昭63-270741(2)

タエリスリトル、ソルピット、ポリエチレングリコール、ポリプロビレングリコール、グリセリンーエチレンオキシド付加物、グリセリンーブロビレンオキシド付加物、ベンタエリスリトルーエチレンオキシド付加物、ベンタエリスリトループロビレンオキシド付加物およびソルピットーエチレンオキシド付加物からなる群より選ばれた1種または2種以上の混合物である上記特許請求の範囲第1項記載のポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳細には、吸水性能が改良された水不溶性のポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法に関する。

<従来技術及び発明が解決しようとする問題点>
近年、衛生用品、医薬、化粧品、農業、食品、土木建築、家庭用品等の分野で、吸水材および保

水材として、水分を高度に吸収できる吸水性樹脂が利用されている。このような吸水性樹脂としては、架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポリビニルアルコール、架橋型ポリアクリル酸およびその塩、セルロースーアクリル酸グラフト共重合体およびその塩、澱粉ーアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物等が知られており、そのなかでもポリアクリル酸系吸水性樹脂は、吸水量、吸水速度等の吸水性能に優れるので汎用されている。

このポリアクリル酸系吸水性樹脂は吸水速度を高めるため、重合によって得られたブロック状の重合体を機械的に粉碎し、粉末の形状で利用されている。特に、最近では高吸水速度の吸水性樹脂が要求され、吸水性樹脂の吸水速度は表面積に比例するから、微粒化し表面積を大きくしたもののが使用される。しかしながら、機械的粉碎手段などによって微粒化すると、吸水性樹脂の架橋の切断が生じたり、可溶化部分が生じて吸水量、吸水速度等の吸水性能を著しく低下させる。また、微粒化することにより、粒子表面において水との接触

部に皮膜が生じ易く、均一な水の浸透が行なわれ難くなり、吸水時に粉末の凝集（ママコ現象）が発生し、十分な吸水性能を發揮できない問題がある。例えば、現在市販されている粉末状の吸水性樹脂を更に機械的に粉碎すると、吸水量で半分位に低下し、吸水速度でも30分以上24時間も要するものとなり、ママコ現象が生じ易いものとなる。このように吸水速度を改良するために行われる粉碎は、架橋切断による可溶化やママコ現象を発生させ、吸水性能を著しく低下させるという欠点を伴うものであった。

このような欠点を解決するため、特開昭57-168921号公報には、ポリアクリル酸塩架橋物等の高吸水性高分子材料にポリエチレングリコール等の水溶性高分子をコーティングした吸水性樹脂が開示され、ママコ現象が発生せずかつ吸水速度の速い旨記載されている。しかし、この樹脂の製造に際しては、水溶性高分子を多量のメタノールなどの有機溶媒に溶解して高吸水性高分子材料粉末にコーティングした後、多量の溶媒を減圧

留去するという不経済な工程を経るものであり、また有機溶媒を使用する關係上、工業的に安全に製造し難いものである。そして、メタノール等の有機溶媒の代りに水を使用し、水とポリエチレングリコールとの混合物で高吸水性高分子材料粉末をコーティングした場合、得られた吸水性樹脂はママコ現象が発生し、また十分な吸水速度を得るには至らなかった。

また、特開昭58-42602号公報には、水酸基またはカルボキシ基を有する親水性架橋重合体を、メタノール、エタノール等の分散媒に分散させ多価金属塩等の架橋剤で表面を更に架橋させることにより吸水速度を速くでき、またママコ現象も防止できることが開示されている。しかしながら、この方法でもメタノール、エタノール等の溶媒を多量に使用し、表面処理を施した後、減圧を行ない、長時間減圧乾燥して溶媒を除去するという不経済の工程を必要とするものであり、また、多価金属塩等の架橋剤だけでは吸水速度の改善およびママコ現象の防止も不十分であった。

特開昭63-270741(3)

また、吸水性樹脂には、吸水量、吸水速度に優れる他、吸水後のゲルの強度が大きいこと、吸水性樹脂を用いた最終製品を製造する際の作業性的面から吸水前の樹脂の流動性に優れること等の性能が要求される。しかし、従来のポリアクリル酸系吸水性樹脂は、これらの点においても十分に満足できるものではなかった。

<目的>

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、低級アルコール等の有機溶媒を使用することなく、吸水量、吸水速度、吸水後のゲル強度、樹脂の流動性等に優れかつ使用時にママコ現象を生じない吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

<問題を解決するための手段>

上記の問題点を解決すべくなされた、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、多価アルコールと水の存在下に、粉末状のポリアクリル酸系吸水性樹脂を、それと反応し得るアルミニウム化合物により処理することを特徴とするものである。そして上

あってもよい。また、上記の重合体は、架橋したものが好ましく、架橋物の製造に際しては公知の架橋手段がとられる。例えば、加熱による自己架橋とか、過硫酸カリウム等の酸化性を有する触媒を用いるとか、N,N'-メチレンビスアクリルアミド等の2個以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を重合の際に添加させることにより行われる。この樹脂は、通常、アクリル酸および/またはアクリル酸塩の水溶液に、必要に応じて他の共重合モノマーおよび上記の架橋剤を添加した後、重合させるにより製造され、重合後乾燥するとブロック状になるので、粉碎機により適当な粒径に粉碎される。粒径としては、タイラー(Tyler)標準筛において、好ましくは5~400メッシュ、さらに好ましくは10~200メッシュのものが使用される。乳化重合または懸濁重合によると小さな球状のものが得られるが、さらに粉碎してもよい。

また、澱粉、セルロース等の多糖類ーアクリル酸グラフト共重合体およびその塩は、硝酸セリウ

記の処理後、残余の水分を加熱等の手段により乾燥し、粉末の形状にて好適に使用される。

本発明で使用されるポリアクリル酸系吸水性樹脂としては、主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体または共重合体；澱粉、セルロース等の多糖類ーアクリル酸グラフト共重合体およびその塩等が例示できる。

上記の主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体または共重合体としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル酸ーアクリル酸塩の共重合体等が挙げられる。上記アクリル酸塩およびポリアクリル酸塩の塩部分としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩、ビリジン塩等の有機塩基塩が例示できる。これらの重合体は、必要に応じて、親水性等の特性を改質するために、アクリルアミド、N-ビニルビロリドン、2-ヒドロキシエチル メタクリレート等との共重合体で

ムアンモニウム等の触媒を用いる慣用のグラフト重合法にて製造することができ、例えば、米国特許第4076663号に記載の方法で得ることができる。

本発明で使用される多価アルコールとしては、エテレンジリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオール(例えば、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等)、ベンタンジオール(例えば、1,5-ベンタンジオール、1,3-ベンタンジオール、2,3-ベンタンジオール等)、ヘキサンジオール(例えば、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール等)、2-メチル-2,4-ベンタンジオール、2-メチル-2,3-ブタンジオール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール(例えば、1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール等)、トリエタノールアミン等のトリオール類；ベンタエリスリトール、

特開昭63-270741(4)

ジグリセリン等のテトラオール類；グルコース、フラノース等のペントオール類；ソルビット、マンニット等のヘキサオール類；ショ糖等のオクタオール類；上記化合物の低級アルキレンオキシド付加物；低級アルキレンオキシドの共重合体等が例示される。これらの多価アルコール類は2種類以上を混合して用いてもよい。上記低級アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド（以下、EOと記す）、プロピレンオキシド（以下、POと記す）、ブチレンオキシド等の炭素数2～4のアルキレンオキシドが挙げられ、これら低級アルキレンオキシドが付加した多価アルコール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール【平均分子量（以下、MWと記す）：200、300、400、600、1000、2000、6000等】、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール【MW：200、400、1000、2000、4000等】、グリセリン-EO付加物【MW：400、

600、1000、3000、4000等】、グリセリン-PO付加物【MW：400、600、1000、3000、4000等】、グリセリン-EO(50)/PO(50)ランダム付加物【MW：2600等】、グリセリン-PO(80)-EO(20)ブロック付加物【MW：3000等】、トリメチロールプロパン-EO付加物、トリメチロールプロパン-PO付加物、ペンタエリスリトール-EO付加物、ソルビット-EO付加物等が例示される。低級アルキレンオキシドの共重合体としては、ランダム共重合体およびブロック共重合体が含まれ、例えば、ポリプロピレングリコールのEO付加物【MW：2400、3100、4000等】が例示できる。

なお、上記化合物中、例えば、グリセリン-EO(50)/PO(50)ランダム付加物とは、EO50重量%およびPO50重量%の混合物（重量%はいずれも全アルキレンオキシド基準）とグリセリンとを反応させてランダムに付加させた化

物を意味し、グリセリン-PO(80)-EO(20)ブロック付加物とは、グリセリンにPO80重量%を付加し次いでEO20重量%（いずれの重量%も前記と同じ意味）を付加させた化合物を意味する。

上記の多価アルコールにおいて、好ましいものとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ベンタンジオール、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン-EO付加物、グリセリン-PO付加物、ペンタエリスリトール-EO付加物、ペンタエリスリトール-PO付加物、ソルビット-EO付加物等が挙げられ、さらに好ましくは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ベンタンジオール、ヘキサントリオール、ポリエチレングリコールが挙げられる。

上記の多価アルコールの添加量は、吸水性樹脂に対して、0.01～50重量%であり、好ましくは0.1～20重量%の範囲であり、さらに好ましくは1～15重量%の範囲である。0.01重量%未満では添加効果がみられず、また50重量%を越えると吸水能力の低下または粉末の流動性の低下等が生じ好ましくない。

なお、上記多価アルコール類において、低級アルキレンオキシドが付加していない化合物を用いて得られた吸水性樹脂は、吸水前の吸水性樹脂の流動性が極めて良好であることが実験的に判明した。

また、本発明に使用されるアルミニウム化合物としては、ポリアクリル酸系吸水性樹脂のカルボキシ基またはカルボキシレート基と反応し得るアルミニウム化合物であればよく、これらアルミニウム化合物は該吸水性樹脂の表面の架橋剤として作用する。上記アルミニウム化合物としては、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、りん酸アルミニウム、酢酸アル

特開昭63-270741(5)

ミニウム等のアルミニウム塩；水酸化アルミニウム；アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムー第3級ーブトキシド等のアルミニウムアルコキシド等が挙げられ、2種以上を混合して用いてもよい。特に水酸化アルミニウムゾル、沈澱直後の水酸化アルミニウムゲルの状態で架橋反応に使用すると、反応性が高く、従って吸水性をさほど損なうことなくゲル強度を上げることができ、また不要な残留物を生ずることなく好ましい。この状態は水の存在下でアルミニウム塩とアルミニン酸塩またはアルミニウム塩とアルカリ金属水酸化物との反応で好適に得られる。

上記のアルミニウム化合物は、吸水性樹脂に対して0.1～40重量%、好ましくは0.5～25重量%、さらに好ましくは1～15重量%添加される。添加量が0.1重量%未満では架橋が不十分でママコ現象等の防止が困難、また添加量が40重量%を越えると表面の架橋が過度となり吸水量の低下をもたらす。

カルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカイ器等の慣用の混合機が使用でき、例えば、混合機に上記の樹脂を加え、攪拌しながら、所定量の多価アルコールとアルミニウム化合物を水に溶解（または分散）させた液を添加またはスプレーし、充分に混合した後、乾燥器で乾燥して、吸水性樹脂が製造される。また、多価アルコールおよびアルミニウム化合物の各々の水溶液（または分散液）を調製し、これらを該樹脂に同時に、または多価アルコール液およびアルミニウム化合物液の何れか一方を添加した後、他方を添加する方法であってもよい。

上記の工程において、反応温度は特に限定されないが、通常、室温から100℃、好ましくは室温から60℃で行われ、反応時間は1から120分、好ましくは2から30分である。また、乾燥は慣用の乾燥器、例えば、熱風循環乾燥器、鼓圧乾燥器等を用いて行われ、乾燥温度は、室温から150℃、好ましくは70から120℃にて行われる。さらに、混合時の流动性、架橋特性等を改

本発明において使用される水は特に限定されず、例えば、イオン交換水、蒸留水、水道水等が使用でき、使用される水の量は、アルミニウム化合物を溶解または分散させるに足りる量またはそれ以上であればよく、通常、アルミニウム化合物に対して、1～10倍量（重量）、好ましくは1～8倍量（重量）、さらに好ましくは2～6倍量（重量）程度用いられる。

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、多価アルコールと水の存在下に、粉末状のポリアクリル酸系吸水性樹脂を、それと反応し得るアルミニウム化合物により処理することにより行われる。上記の処理がされた後、残余の水分は加熱乾燥等の手段により除去されるが、高沸点成分である多価アルコールは吸水性樹脂に残存する。さらに具体的には、例えば、多価アルコールおよび水の存在下に、粉末化された前記のポリアクリル酸系吸水性樹脂と前記のアルミニウム化合物とを混合し乾燥することによりなされる。混合手段は、特に限定されず、ナウターミキサー、リボンブレンダー、コニ

クターミキサー等を用いてもよい。

なお、本発明の製造方法において、使用される架橋剤液の調整法の最も好ましい実施態様は、次のとおりである。

(A) アルミニウム化合物として、塩化アルミニウムとアルミニン酸アルカリ金属塩、例えば、アルミニン酸ナトリウムを用いる場合

(1) 水8.5重量部に塩化アルミニウム・6水塩8重量部を搅拌しながら添加し溶解させる。

(2) 次いで、搅拌しながらアルミニン酸ナトリウム8重量部を徐々に添加する。

(3) 直ちに白濁し水酸化アルミニウムが生成し、一旦は粘度が非常に上昇し流动性を失うが、搅拌を継続すると再び流动性をもち粘稠な液となる。通常、20分以上搅拌するのが好ましい。

(4) この液に多価アルコール1.5重量部を添加し、搅拌して均一な液とすることにより、架橋剤液が調整される。なお、多価アルコールは、当初の水に添加しておいてもよい。

(B) アルミニウム化合物として、塩化アルミニウムとアルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウムを用いる場合

① 水 8.5 重量部に水酸化ナトリウム 1.5. 9 重量部を溶解させる。

② 次いで、搅拌しながら塩化アルミニウム・6 水塩 3.2 重量部を徐々に添加する。

③ 以下、上記 (A) の③および④と同様に処理する。

このようにして調整された架橋剤液は、該液 1.0 重量部に対して、粉末化したポリアクリル酸系吸水性樹脂 1.00~3.00 重量部の割合で使用するのが好ましい。また、上記の架橋剤液は、静置すると水酸化アルミニウムが沈降し、分離するので、使用時には搅拌し分散させた状態で使用するのが好ましい。

本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は粉末状で使用され、その粒子径は、タイラー標準篩において、5~500 メッシュ程度、好ましくは 10~200 メッシュである。又、必要に応じて、

能を有する。例えば、水のみならず塩類を含有する溶液、例えば尿、血液等の人体排出液等に対しても高い吸水量および吸水速度を示す。従来の吸水性樹脂は塩類溶液に対する吸水能力が低い問題があったが、本発明で得られる吸水性樹脂によれば、速やかに尿、血液等を吸収することができる。また、吸水後のゲル強度が高いので安定した形状で水分を保持でき、保水性に優れる。さらに吸水時にママコ現象を起すことがないので、吸水速度を著しく速めることができる。また、従来の吸水性樹脂は吸水前の状態において、流動性に欠けるので、吸水性樹脂を用いた最終製品、例えば紙オムツ、生理用品等を製造する際に、樹脂の供給口に詰まったり、製品に均一に散布することができない等の種々のトラブルを生じたが、本発明で得られる吸水性樹脂は、吸水前においては高い流動性を示すので、作業性に優れるという利点を有する。

上記のような利点を有するので、本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は種々の用途に利用で

特開昭63-270741(6)

微粉末シリカ、滑石等の流動性補助剤、增量剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、香料、着色剤、消臭剤などの添加剤を含有させて使用してもよい。

本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂は、従来の吸水性樹脂と同様にして使用することができる。

<発明の作用及び効果>

以上のように、本発明の吸水性樹脂の製造方法によれば、吸水性能に優れた吸水性樹脂を簡便かつ安価に製造することができる。即ち、従来の製造方法が、コーティング工程や架橋工程に可燃性、爆発性、毒性等を有するアルコール等の有機溶媒を多量に使用し、過程工程、乾燥工程、溶媒の回収工程等を必要としたのに対して、本発明の製造方法によれば、有機溶媒を使用せず、かつ簡便な操作で吸水性樹脂を得るので、製造工程の簡略化、コストの低減が図れ、安全かつ工業的に吸水性樹脂を製造することができる。

また、本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂は、実施例に示されるように種々の優れた吸水性

能を有する。例えば、紙おむつ、生理ナプキン、生理タンポン、紙タオル等の衛生材料、湿布剤の保水材等の医療品材料、電子の発芽助剤、土壤の保水材等の農業用材料、内装材の結露防止材等の建築用材料、化粧品、香料などの保水材等の香粧品用材料等に利用することができる。

<実施例>

次に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%は特に明示のない限り重量%を示す。

また、吸水性樹脂の性能試験は次の方法により行なった。

a) 吸水量の測定

市販コーヒーフィルターをひだ折りし、その中に試料 (X g) を入れ、0.9% 食塩水に一定時間浸漬した後、コーヒーフィルターを含めてその重量 (Y g) を測定する。一方、予め、吸水した

コーヒーフィルター自体の重量 (Z g) を測定しておき、下記の式から吸水量 (倍) を求めた。

$$\text{吸水量 (倍)} = (Y - Z) / X$$

b) ゲル強度の測定

200 ml のビーカーに 0.9% 食塩水 98 g を加え、マグネットミキサーで攪拌しながら、吸水性樹脂 2 g を添加してゲル化させる。生成したゲルを 24 時間放置した後、直徑 3 / 16 インチから 1 / 16 インチずつ直徑が大きくなつた JIS 規格玉軸受用鋼球を順次ゲル表面に載せ、ゲル内に沈降するまで継続する。但し、沈降しなかつた鋼球は除去してから次の鋼球を載せる。このようにして、沈降しなかつた鋼球の最大直徑をもってゲル強度とした。

c) 流動性の測定

中央部に円孔 (直徑 1.5 mm) が形成された底板を有する中空円筒状容器 (内径 4.3 mm) を用い、該円孔を開塞した状態で、乾燥した吸水性樹脂 150 g を加える。その後、底板の円孔を開口し、吸水性樹脂を落下させる。落下終了後、容器

特開昭63-270741(7)

内に残留した樹脂表面と底板で形成される角度を求め、その角度をもって流動性とした。

比較例 1

市販の逆相懸濁重合法によるポリアクリル酸ナトリウム系自己架橋型吸水性樹脂粉粒体 [商品名 アクアキープ 105 H、製鉄化学工業㈱ (日本) 製] を機械的に微粉砕したもの 100 重量部に対し、表 I に示された各アルミニウム化合物の 20% 水溶液 (25 重量部) を高速搅拌しながら添加した。2~3 分間搅拌後、樹脂を乾燥器にて含水率が約 7% になるまで乾燥した。このようにして得られた各樹脂の吸水性試験を行なつた。その結果を表 I に示す。

表 I に示されるように、多価アルコールを含有せずに、アルミニウム化合物のみからなる水溶液を使用した場合、混合時に吸水性樹脂が凝集したり接着して混練が困難であり、また、吸水時にママコ現象が生じ易い。さらに、吸水速度も不十分であった。

実施例 1

比較例 1 のアルミニウム化合物の 20% 水溶液の代りに、表 II に示された各アルミニウム化合物および各分子量のポリエチレングリコールを用いた下記組成の水溶液を使用し、比較例 1 と同様な使用量、操作で吸水性樹脂を製造した。得られた吸水性樹脂の吸水性能を測定し、その結果を表 II に示す。なお、原料の吸水性樹脂微粉粒体と該水溶液との混合は、高速搅拌しなくとも粉状態であり、微粉粒体の凝集接着も起らず、混合性は極めて良好であった。特にアルミニウム化合物として、アルミニウムイソプロポキシドまたはアルミニウムナトリウムと塩化アルミニウムの同重量混合物を使用した場合は、乾燥前に置いても乾燥したものに近い状態であった。又、吸水した樹脂の保水性は何れも極めて良好であった。

水溶液組成

アルミニウム化合物の総量	20 重量部
ポリエチレングリコール	8 ~
イオン交換水	72 ~

アルミニウム化合物	吸水量 (倍)			備考
	時	5	10	
アルミニウムイソプロボキシド	20	40	60	70 (平衡) 混合時、微粉粒体が凝集接着する。 吸水時にママコ現象が生じる。
アルミニウムナトリウム	30	45	50	60 (平衡)
塩化アルミニウム6水塩	30	45	50	60 (平衡)
アルミニウムナトリウムと 塩化アルミニウム6水塩との 同重量組合物	25	45	60	70 (平衡) 混合時、微粉粒体が凝集接着する。
アルミニウムナトリウムと 塩化カルシウム6水塩との 同重量組合物	25	40	50	60 (平衡)
アルミニウムナトリウムと 明礬との 同重量組合物	25	40	50	60 (平衡) 吸水時にママコ現象が生じる。

特開昭63-270741(8)

实施例 2

アクリル酸 30 g を 20% 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 75 g で中和すると共にアクリルアミド 0.9 g を添加して混合する。触媒として、まず 1% 濃度の亜ニチオン酸ナトリウム水溶液 3 g を加え、30秒後に 1% 濃度の過硫酸カリウム水溶液 2 g および 1% 濃度の硝酸アルミニウム水溶液 2 g を加えて約 30 秒間攪拌し 5 分間静置重合した。この重合時、系内温度は特に昇温することはなかった。そして、得られた重合物を熱風循環乾燥器内で 100℃、24 時間脱水乾燥することにより、重合物は板状に乾燥硬化した。次に、この硬化した重合物を粉碎して、80 メッシュのタイラー標準篩にかける。

このようにして得られた80メッシュバスの粉末状物100重量部に対して、表Ⅲに示される配合の架橋剤組成物100重量部を添加し混合した後、粉末を熱風循環乾燥器内で100℃、30分間脱水乾燥した。得られた樹脂の吸水性能は表Ⅲの通りである。

見定所 No.	アルミニウム化合物	ボリジニウムアレノカル (PジGの種類)	吸水性(平版)
1-1	アルミニウムイソプロポキシド	PジG 4000 PジG 2000 PジG 6000	70~75倍(3分後) 同上 60倍(3分以内)
1-2	アルミニン酸ナトリウム	PジG 4000 PジG 2000 PジG 6000 PジG 4000 PジG 2000 PジG 6000	60倍(3分以内) 同上 50倍(3分以内) 50倍(3分以内) 同上 50倍(3分以内)
1-3	塩化アルミニウム6水塩	PジG 4000 PジG 2000 PジG 6000	70~75倍(3分後) 同上 70~75倍(3分後)
1-4	塩化アルミニウム6水塩との アルミニン酸ナトリウムとの アルカリ性化合物	PジG 2000 PジG 6000 PジG 4000 PジG 2000 PジG 6000	同上 60倍(3分以内) 60倍(3分以内) 同上 50倍(3分以内)
1-5	塩化アルミニウム6水塩との 同上化合物	PジG 4000 PジG 2000 PジG 6000	60倍(3分以内)
1-6	アルミニン酸ナトリウムと 精製重曹との 同上化合物	PジG 2000 PジG 6000 PジG 4000 PジG 2000 PジG 6000	同上 50倍(3分以内) 85倍(2分以内) 同上 70倍(2分以内)
1-7	水酸化アルミニウムソル	PジG 2000 PジG 6000	70倍(2分以内)

なお、比較例 2~5 として、ポリエチレングリコール、アルミニウム化合物等を含有しない組成物を用いたデータも併せて示した。

(以下余白)

		配 合		吸 水 量(%)		吸 水 量(%)	
		(重量比)	(重量比)	時 間	間 (分)	時 間	間 (分)
ポリエチレン リコル400	3	17	0.30	0.33	30	50	55
	4	17	-----	-----	-----	30	60
アルミニウム ナトリウム 水	3	20	0.30	0.33	30	55	61
水	4	-----	-----	-----	-----	60	61
配合割合/プロックング(ダンゴ状)となり、測定不能							
実験所2	2	3	17	-----	-----	-----	-----
	3	20	0.30	0.33	30	55	61
例	4	20	-----	0.33	---	7	10
例	5	-----	-----	-----	6	6	12

実施例3

アクリル酸30gを20%濃度の水酸化ナトリウム水溶液75gで中和すると共にアクリルアミド0.9gを添加して混合する。触媒として1%濃度の過硫酸カリウム水溶液3gを加えて約30秒間攪拌した後、パット上で60℃、1時間静置重合した。そして、得られた重合物を熱風循環乾燥器内で100℃、24時間脱水乾燥することにより、重合物は板状に乾燥硬化した。次に、この硬化した重合物を粉碎して、80メッシュのタイマー標準篩にかける。

このようにして得られた80メッシュバスの粉末状物150重量部をライカイ器に仕込み、攪拌しながら下記に示される配合の架橋剤組成物75重量部を添加し、20分間混合した後、得られた湿润状態の粉末を熱風循環乾燥器内で100℃、1.5時間乾燥して吸水性樹脂を得た。

架橋剤組成物

(1) イオン交換水	85 重量部
(2) 多価アルコール	15 "

の流動性の点でも優れた性能を示す。

なお、比較例1～6で得られる吸水性樹脂は、吸水性試験の吸水量の測定に際し、いずれも水切れが悪く、吸水量を正確に測定することが困難であり、吸水量の測定値の一の位は近似値である。

(以下余白)

特開昭63-270741(9)

③ 塩化アルミニウム6水塩 8 重量部

④ アルミニウムナトリウム 8 "

得られた吸水性樹脂について、吸水量（吸水速度）、吸水後のゲル強度および吸水前の樹脂の流動性の試験を行なった。その結果を表IVに示す。

なお、比較例6として、上記架橋剤組成物中の多価アルコールを除き、イオン交換水を100重量部とした組成物を用い、実施例3と同様にして吸水性樹脂を作製し、その吸水性能を調べた。その結果を表IVに併せて示した。

実施例4

架橋剤組成物として、表Vに示される架橋剤組成物を用いる以外は実施例3と同様にして吸水性樹脂を製造した。得られた吸水性樹脂について、吸水量（吸水速度）、吸水後のゲル強度および吸水前の樹脂の流動性の試験を行なった。その結果を表Vに示す。

表IVおよび表Vから明らかなように、本発明で得られた吸水性樹脂は、吸水量および吸水速度に優れると共に吸水後のゲル強度および吸水性樹脂

表IV

実施例 No.	多価アルコール	吸水量(倍)				ゲル強度 (インチ) 10/10	流動性 (度)
		3	5	10	20		
3-1	1. 3-ブタンジオール	57	60	63	66	67	3.6
3-2	1. 5-ベンタンジオール	59	60	64	65	65	4.0
3-3	2-メチル-2, 4- ベンタンジオール	61	63	63	64	64	3.7
3-4	1. 2, 6- ヘキサントリオール	56	57	59	59	60	4.0
比較例 6	-----	35	40	50	60	-----	9/10以下

特開昭63-270741 (10)

表V

実 験 例 No	葉 緑 素 組 成 () 内は留置部を示す			吸水率(倍)						ゲル強度 (インチ)	流動性 (度)
				時間(分)							
	3	5	10	20	30	60					
4-1 (65)	水 (1.5)	1,3-ブタンジオール (1.5)	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (3.2) (15.9)	58	61	64	67	69	69	9/16	37
4-2 同上	同上		$\text{Al}(\text{OH})_3$ (1.0)	50	54	54	57	59	60	4/16	40
4-3 同上	同上		$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.1)	49	52	53	55	57	57	5/16	42
4-4 同上	同上		アルミニウム イソプロポキシド (2.6)	54	57	60	62	64	66	5/16	41
4-5 同上	ポリエチレン グリコール(MW2000) (1.5)		$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaAlO}_2$ (8) (8)	57	60	64	68	68	70	8/16	58